



TITLE:

# Dimethylene Biphenyl等の高スピン分子のBLYPおよびB3LYP計算(第42回 物性若手夏の学校(1997年度))

AUTHOR(S):

鷹野, 優; 山木, 大輔; 吉岡, 泰規; 山口, 兆

---

CITATION:

鷹野, 優 ...[et al]. Dimethylene Biphenyl等の高スピン分子のBLYPおよびB3LYP計算(第42回 物性若手夏の学校(1997年度)). 物性研究 1997, 69(3): 568-568

ISSUE DATE:

1997-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96198>

RIGHT:

## Dimethylene Biphenyl 等の高スピン分子のBLYPおよびB3LYP計算

(阪大院理) ○廣野優・山木大輔・吉岡泰規・山口兆

【序】 有機物で強磁性を発現させるためには、まずスピン源としてラジカルが必要であり、さらに分子が High Spin 安定でなければならない。本研究では特に benzyl radical (1) (図1) を構成単位とする dimethylene biphenyl (2)、dimethylene diphenylacetylene (3) の有機強磁性体のモデル系である各種異性体について密度汎関数法 (BLYP および B3LYP) による計算を行った。そして、有効交換積分値 ( $J_{\text{eff}}$  値)、スピン密度分布および計算手法依存性等について考察をした。

【計算および結果】 まず (1) のモデルについて Unrestricted Hartree Fock (UHF) 法と密度汎関数法 (UBLYP および UB3LYP) を用いて、4重項状態と1重項状態の計算を行い、 $J_{\text{eff}}$  値を算出した。その結果 (表1)、 $|J_{\text{eff}}|$  値がUHF、UB3LYP、UBLYP の順に大きくなった。UB3LYP が UBLYP と UHF の中間の値をとったのは、この手法が UBLYP の exchange-correlation 項に UHF の exchange 項を取り入れたものであることが反映されているためと推定される。またスピン密度を表2に示す。実験値と比較すると UBLYP、UB3LYP とともに UHF より妥当なスピン密度を与えている。特に、UBLYP は実験値に近い値になっていると考えられる。これらの結果より、UBLYP、UB3LYP は UHF に比べて高い信頼性を持つといえる。

次に(2)、(3)の各種異性体のモデル系について1および3重項の計算を行った。スピン密度分布については、全体的に UB3LYP は UBLYP より大きい値を示した。(2)、(3)のモデル系の  $J_{\text{eff}}$  値を比較すると (表1)、(1)のときと同様に  $|J_{\text{eff}}|$  値がUHF、UB3LYP、UBLYP の順に大きくなった。また、(2)は benzyl radical 基同士が近接しているため SOMO-SOMO 間の重なり積分が大きくなり、ほとんどの異性体で(3)より  $|J_{\text{eff}}|$  値が大きくなった。 $J_{\text{eff}}$  値、スピン密度共にDFT法が実験に近い値を与えることが分かった。詳細なデータと考察は当日発表する。

表1. (1), (2), (3) の  $J_{\text{eff}}$  値 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	UHF	UB3LYP	UBLYP
(1)	-11790	-11600	-10780
(2) m, m	-8109.1	-310.0	-206.7
p, p	-8087.0	-2041.9	-2031.7
(3) m, m	-206.7	-260.8	-77.31
p, p	-1646.3	-2024.0	-1840.5

表2. Benzyl radical のスピン密度 (Basis: 4-31G)

	UHF	UBLYP	UB3LYP	Exp. <sup>1)</sup>
C1	-0.92672	-0.16534	-0.23728	
C2	0.93403	0.22034	0.26843	0.19
C3	0.93403	0.22034	0.26843	
C4	-0.87415	-0.09932	-0.15479	0.065
C5	-0.87415	-0.09932	-0.15479	
C6	0.90699	0.23912	0.27702	0.227
C7	1.15341	0.78146	0.84307	

1) 絶対値

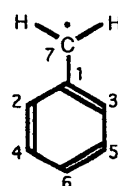


図1. Benzyl radical のモデル

## von Neumann lattice coherent states による量子化された電磁場の古典極限

東海大学大学院理学研究科博士課程前期1年 若山澄子

量子化された電磁場の古典極限を coherent states を用いて求める方法について報告する。まず、真空中での Maxwell equations を Coulomb gauge で量子化し、電磁場の古典的「波束状態」を表す状態ベクトルとして、coherent states を導入し、古典的 Maxwell equations を導出する。さらに、古典的「波束状態」を表す coherent states の時間発展について論じ、真空中での古典極限の安定性について考察する。次に、電荷の存在する場合について、とくに荷電 Schrödinger 場と電磁場が相互作用する場合について、coherent states を用いた変分法、一般化された Hill-Wheeler 法により、より一般的な古典極限の導出について考察する。その際、通常の coherent states が過剰完全性のため変分計算には適さないことを示し、von Neumann lattice coherent states (VNLCS)を用いた一般化された Hill-Wheeler 法が必要であることを示す。最後に、以上の理論的手法が、Bose 系の自発的対称性の破れにおける秩序パラメータに如何に適用されるかについて論ずる。